

УДК 551.23

© 1990 г.

А. М. РОЖКОВ, Ю. А. ТАРАН, Е. К. СЕРАФИМОВА, А. Д. ЕСИКОВ, А. Л. ЧЕШКО

ХИМИЧЕСКИЙ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ МАГМАТИЧЕСКИХ ГАЗОВ КЛЮЧЕВСКОГО ВУЛКАНА (извержение 1988 г.)

Впервые за всю историю исследований Ключевского вулкана удалось отобрать газ непосредственно в месте выхода магмы на поверхность во время побочного извержения 1988 г. Высокотемпературные ($1050\text{--}1100^\circ\text{C}$) газы обогащены водой и галоидами и обеднены серой; их составы близки к химически равновесным при температурах отбора, окислительное состояние формировалось в условиях, близких к редокс-условиям буферов NNO и QFM. Изотопный состав магматической воды ($-71\text{‰} < \delta D < -44\text{‰}$; $+6.3\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < +8.4\text{‰}$, SMOW) отвечает интервалу «первично-магматических» вод. Изотопный состав молекулярного водорода ($-187\text{‰} < \delta D < -160\text{‰}$, SMOW) формировался в условиях изотопного равновесия с водой. Химический состав газов и изотопный состав углерода углекислоты ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -11.6\text{‰}$, PDB) указывает на значительную степень дегазации магмы побочного извержения 1988 г.

CHEMICAL AND ISOTOPIC COMPOSITION OF MAGMATIC GASES OF KLUCHEVSKOY VOLCANO (ERUPTION OF 1988), by Rozhkov A. M.,* Taran Yu. A., Serafimova E. K.,* Esikov A. D.** and Sheshko A. L.** For the first time in investigations of Klyuchevskoy, the sampling of gases was made directly in magma discharge during the flank eruption of 1988. High-temperature gases ($1050\text{--}1100^\circ\text{C}$) are enriched in water and haloids, and impoverished in sulphur; their compositions are close to that of chemical equilibrium at the temperature of sampling, the oxidizing state being formed in conditions that are close to redox conditions of NNO and QFM buffers. The isotopic composition of magmatic water ($-71\text{‰} < \delta D < -44\text{‰}$; $+6.3\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < +8.4\text{‰}$, SMOW) is in concordance with the interval of «primary magmatic» waters. The isotopic composition of molecular hydrogen ($-187\text{‰} < \delta D < -160\text{‰}$, SMOW) was formed in terms of isotopic equilibrium with water. Chemical composition of gases and isotopic composition of carbon in carbonic acid ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -11.6\text{‰}$, PDB) indicate the significant degassing of magma of the 1988 flank eruption.

(Received October 4, 1989)

* *Institute of Volcanology, Far East Division, USSR Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatskii, 683006, USSR*

** *Institute of Hydrous Problems, USSR Academy of Sciences, Moscow, 103064, USSR*

Введение

Весной и летом 1988 г. впервые за весь, более чем полувековой период систематических наблюдений за состоянием Ключевского вулкана, во время побочного извержения представилась возможность отобрать пробы магматических газов непосредственно в месте выхода магмы на поверхность.

Ранее такие попытки предпринимались неоднократно, но из-за характера извержений удавалось отбирать газы лишь с поверхности остывающих лавовых потоков и шлаковых конусов [1, 5]. Пробы этих газов во всех без исключения случаях содержали 95% и более воздуха, максимальные температуры не превышали 600°C , а как правило, были существенно ниже.

Гигантский вулкан Ключевской, один из самых активных вулканов мира, входит в Ключевскую группу вулканов, расположенную в Центральной Камчатской депрессии на стыке Курило-Камчатской и Алеут-

ской островных дуг. В последнее время благодаря усилиям большого количества ученых систематизирован обширный комплекс данных по геофизике, петрологии, геохимии твердых продуктов извержений, а также по динамике эруптивной деятельности вулкана [2, 9, 10]. Перечислим основные характеристики вулкана. Возраст, по данным И. В. Мелекесцева, — около 10 тыс. лет, продукты извержений — известково-щелочные базальты от глиноземистых до магнезиальных нормальной щелочности. Средний расход магмы 55 млн. т/год. Отмечается цикличность в эруптивном режиме вулкана. В результате последнего цикла извержений на фоне синхронной с побочными извержениями эксплозивно-эффузивной деятельности вершинного кратера центры побочных извержений перемещаются вверх по склону вулкана. Начиная с 1980 г., все побочные извержения являются чисто эффузивными.

Извержение 1988 г. произошло на южном склоне вулкана на высоте 4100 м, продолжалось свыше 7 мес (с 29 января по 14 сентября) и стало для Ключевского вулкана одним из самых длительных и наиболее высоким по абсолютной отметке. Эруптивный центр приурочен к пересечению радиальной и кольцевой трещин, образовавшихся на склоне вулкана. Излияние лавового потока происходило в основном из жерла небольшого шлакового конуса, сформированного в ходе извержения. Ширина потока в истоке во время наблюдений 1,2—1,5 м, скорость истечения лавы в среднем 0,5 м/с.

Методическая часть

В ходе извержения было отобрано несколько проб газа, четыре из которых обсуждаются в статье. Пробы 1 и 2 (4.V.1988 г. и 18.VII.1988 г.) отобраны из конуса разбрызгивания лавы (горнитоса) примерно в 3 м выше источника лавового потока. Диаметр открытой части горнитоса в мае составлял около 0,7 м. Внутренняя поверхность была раскалена до ярко оранжевого цвета, и под ней под действием вырывающейся струи газа двигалась вверх жидкая лава. В мае, по визуальным оценкам, скорость истечения газовой струи составляла не менее 15 м/с, а расход — около 6 м³/с (на высоте 4100 м). Эпизодически скорость струи изменялась из-за попадания в полость камеры порций лавы. Эта лава или выбрасывалась газом на высоту 6—10 м, или выдавливалась в виде небольших лавовых потоков. После освобождения канала режим истечения газа восстанавливался. В июле режим извержения оставался прежним.

Пробы 3 и 4 (21.VIII.1988 г. и 25.VIII.1988 г.) были отобраны в непосредственной близости от лавовой бокки из расплава путем погружения в трещины трубки пробоотборника на глубину 20—30 см. В момент отбора газ вырывался из расплава с характерным шипением, а ночью в местах выходов газа наблюдались языки пламени бледно-голубого цвета высотой 10—30 см.

Техника отбора. В отверстие горнитоса или в трещину лавового потока погружали керамическую трубку диаметром 40 мм. В эту внешнюю трубку помещали кварцевый пробоотборник, соединенный с системой поглотителей последовательно тefлоновой и каучуковой трубками.

Температуру в точках отбора измеряли оптическим пирометром.

Основные пробы газа отбирали в вакуумированные барботеры со щелочным поглотителем (4 н NaOH). Кроме того, для отбора конденсата стеклянным шприцем объемом 100 см³ парогазовую смесь прокачивали через охлаждаемые снегом барботеры, а неконденсированный газ отбирали в стеклянные сосуды объемом 230 см³.

Анализ. А ампулах со щелочным поглотителем хроматографически определяли не поглощенные щелочью газы: O₂, N₂, H₂, CO, CH₄ (на 4-метровой колонке с молекулярными ситами, детектор-катарометр). Ар-

гон — на составной колонке с молекулярными ситами CaA и NaX при комнатной температуре по методу [11].

Кислую часть (CO_2 , H_2S , SO_2 , HCl , HF) определяли в щелочном поглотителе методами мокрой химии. Концентрации H_2S и SO_2 рассчитывали способом В. Гиггенбаха [15]. В пробах 1 и 3 оказались заметные осадки элементарной серы. Неясно, как перераспределяются в системе отбора H_2S , S_2 и SO_2 , поэтому общая сера в этих анализах приводится без разделения на H_2S и SO_2 .

Для изотопного анализа из газа, отобранного на месте в стеклянные сосуды, выделяли CO_2 (вымораживанием на жидком азоте) и H_2 (сжиганием и последующим восстановлением на уране).

Результаты

В табл. 1 приведены результаты анализов. Химические составы газов даны в частях на миллион, изотопные — в промилле относительно стандартов (SMOW — для H_2O и H_2 и PDB для ^{13}C).

В пробах 1 и 2, отобранных из горнитосов, обнаружено соответственно 83 и 41% воздуха. Пробы 3 и 4 из лавового потока почти не содержали воздуха. В этих, наиболее обогащенных водой пробах, концентрации CO в сухом газе оказались на грани чувствительности хроматографического метода или чуть выше. Метан обнаружен только в пробах 1 и 2 из горнитосов, но в концентрациях, близких к воздушным по отношению к азоту ($\sim 10^{-4}\%$ в сухом газе). Отношение N_2/Ar значительно превышает воздушное (83) только в пробах 3 и 4. Следовательно, толь-

Таблица 1

Химический и изотопный состав магматических газов Ключевского вулкана (извержение 1986 г.)

Компоненты их соотно- шения	Дата отбора и номер пробы			
	4.05.1988 1	18.07.1988 2	21.08.1988 3	25.08.1988 4
$T^\circ\text{C}$	1050	1070	1100	1100
<i>Химический состав, части на миллион</i>				
H_2O	940 000	908 400	975 500	977 000
H_2	11 600	17 000	62 00	5 900
CO_2	24 600	44 700	500	1 200
CO	1 100	1 550	<5	12
H_2S		500		
SO_2	1 700	1 000	1 500	900
HCl	20 200	22 800	14 300	13 200
Hf	790	2 900	2 000	1 700
N_2	*	**	80	40
Ar	*	**	0,38	0,32
CH_4	7	13	<1	<1
<i>Изотопный состав, ‰</i>				
$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	—	+8,4	+6,3	+7,8
$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$	—	—44	—71	—59
$\delta\text{D}_{\text{H}_2}$	—	—164	—187	—160
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	—	—11,6	—	—
<i>Атомные отношения</i>				
H/C	75	42	3960	1650
S/C	0,066	0,032	3,0	0,75
Cl/F	26	7,9	7,2	7,8
N_2/Ar	*	**	210	125

Примечание. Содержание воздуха в сухом газе, об.%; *—83, **—41.

Рассчитанные температуры газовых и изотопных равновесий, летучести кислорода и серы

Параметры	1	2	3	4
$T^{\circ}\text{C}$, измеренная	1050	1070	1100	1100
T_C	1419	1052	—	1005
T_S	—	959	—	—
T_H	—	994	998	1089
$\lg f_{\text{O}_2}(\text{H})$	-9,96	-10,03	-8,67	-8,62
$\lg f_{\text{O}_2}(\text{C})$	-10,53	-9,98	—	-8,43
$\lg f_{\text{O}_2}(\text{S})$	—	-10,83	—	—
$\lg f_{\text{S}_2}$	—	-4,98	—	—

Примечание. T_C и T_S рассчитаны по уравнениям (6) и (7) соответственно; T_H — по изотопному равновесию $\text{H}_2\text{—H}_2\text{O}$ (уравнение (12)); 1—4 — номера проб.

ко в этих пробах следует ожидать нетривиальных элементных и изотопных отношений благородных газов. Результаты этих определений будут опубликованы позднее.

Изотопный состав воды попадает в интервал «первично-магматических» вод [8], причем вода самой «сухой» пробы 2 приближается по изотопному составу к «андезитовым» водам [7]. Изотопный состав молекулярного водорода, безусловно, формируется в условиях равновесия изотопного обмена в системе $\text{H}_2\text{—H}_2\text{O}$ (табл. 2).

Изотопный состав углерода CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -11,6\%$), который, к сожалению, удалось измерить только для одной пробы, отличается от «нормально магматического» ($-5\div-8\%$), но характерен для островодужных вулканов [19] и, в частности, для многих вулканов Камчатки и Курильских островов, находящихся в фумарольной стадии активности [3, 6].

Газовые и изотопные равновесия

По известным термодинамическим константам для реакций:



можно оценить «кажущиеся» температуры равновесия, а с учетом температур отбора по равновесиям окисления:



соответствующие «кажущиеся» окислительные потенциалы или летучести кислорода.

Цель этих расчетов, результаты которых приводятся в табл. 2, показать, близки ли к равновесию магматические газы в условиях отбора, каким буфером контролируется окислительно-восстановительная обстановка в системе расплав — флюид, а если газы существенно неравновесны, понять, в чем причина. В данном случае такие расчеты важны еще и потому, что, во-первых, газы, особенно в пробах 3 и 4, чрезвычайно обогащены водой (такое содержание воды характерно скорее для низко- и среднетемпературных фумарол гидротермальных систем кратеров вулканов в межэруптивной стадии), и во-вторых, потому, что вода эта, судя по изотопному составу, почти не загрязнена локальными ме-

теорными водами (изотопный состав льда и снега на этой высоте, по данным С. Муравьева, $\delta^{18}\text{O} = -20\text{‰}$ и $\delta D = -150\text{‰}$).

Формулы для расчетов температур и f_{O_2} получены интерполяцией данных справочника Р. Роби и др. [20] зависимостями $\lg K = A + B/T$, точность которых не менее 0,05 lg — единиц:

$$T_c^\circ\text{C} = 1778 / (1,61 - \lg Q_c) - 273, \quad (6)$$

где $Q_c = X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{CO}} / X_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{H}_2}$; X_i — мольные доли;

$$T_s^\circ\text{C} = 11907 / (4,75 - \lg Q_s) - 273 \quad (7)$$

$$Q_s = X_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot X_{\text{H}_2\text{S}} / X_{\text{H}_2}^3 \cdot X_{\text{SO}_2},$$

$$\lg f_{\text{O}_2}(H) = -25932/T + 5,82 - 2\lg(X_{\text{H}_2}/X_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (8)$$

$$\lg f_{\text{O}_2}(C) = -29487/T + 9,05 - 2\lg(X_{\text{CO}}/X_{\text{CO}_2}), \quad (9)$$

$$\lg f_{\text{O}_2}(S) = -14025/T + 1,08 + \lg(X_{\text{SO}_2} \cdot X_{\text{H}_2}/X_{\text{H}_2\text{S}}), \quad (10)$$

$$\lg f_{\text{S}_2} = -4722/T + 2,56 - 2\lg(X_{\text{H}_2}/X_{\text{H}_2\text{S}}). \quad (11)$$

Для фактора изотопного фракционирования в системе H_2 — H_2O в температурном интервале 800—1300° С интерполяция данных П. Рише и др. [20] дает

$$\Delta_H = 1000 \ln \alpha_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} = -151,6 + 361842/T. \quad (12)$$

Расчеты показывают, что несмотря на очень высокие содержания воды, температуры равновесия близки к 1000° С, но в общем значительно отличаются от измеренных. Температура T_c выше, чем T_s , причем для пробы 1 получена нереально высокая температура. «Серные» температур примерно на 100° С ниже измеренных и это вероятно всего связано с потерями и перераспределением серы и серных компонентов в системе отбора и, возможно, аналитическими ошибками¹. Низким «серным» температурам соответствуют и более низкие f_{O_2} и крайне низкие значения f_{S_2} .

На рис. 1 показана связь между измеренными температурами и рассчитанными значениями летучестей кислорода. Разброс рассчитанных значений f_{O_2} — в пределах одного порядка, причем пробы 3 и 4 выглядят слишком окисленными (мало CO и H_2), а точки для проб 1 и 2, рассчитанные по отношениям $X_{\text{H}_2}/X_{\text{H}_2\text{O}}$, лежат между значениями, задаваемыми буферами NNO и QFM в соответствии с результатами Т. Герлаша [14] по другим вулканам мира.

Рассчитанные величины f_{O_2} по равновесию окисления H_2S еще раз подтверждают, что результаты анализов по сере, видимо, неверны.

Химические свидетельства дегазации расплава

Представленные анализы газов Ключевского вулкана в своем роде уникальны. По содержанию серы, углерода и воды они близки лишь к газам, отобраным И. А. Меняйловым и др. во время извержения Южного прорыва Толбачика [3]. В опубликованных к настоящему времени составах магматических газов базальтовых вулканов (табл. 3) общее содержание серных компонентов не ниже 3 мол.%, CO_2 — не ниже 5%, а в самых «водных» газах исландского вулкана Суртсей содержание воды не более 93%. В газах Ключевского вулкана, так же, как и в газах Южного прорыва Толбачика, количество серы не превышает 0,2%, а содержание воды достигает 98%. Еще раз подчеркнем, что эта вода (из газов Ключевского вулкана и Толбачика) имеет изотопный состав, весьма близкий к «первично-магматическому», и нет сомнений в том, что примесь локальных метеорных вод минимальна

¹ Аналитические ошибки могли быть связаны с очень низкими содержаниями общего количества серы в газах побочного извержения вулкана Ключевской в 1988 г.

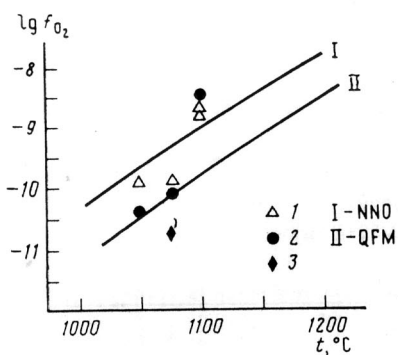


Рис. 1

Рис. 1. Связь измеренных температур и летучестей кислорода, рассчитанных по реакциям окисления (3—5). Линии NNO и QFM относятся соответственно к буферам f_{O_2} никель-никель-оксид и кварц-магнетит-фаялит. 1 — по отношению x_{H_2}/x_{H_2O} ; 2 — по отношению x_{CO}/x_{CO_2} ; 3 — по отношению x_{H_2S}/x_{SO_2} .

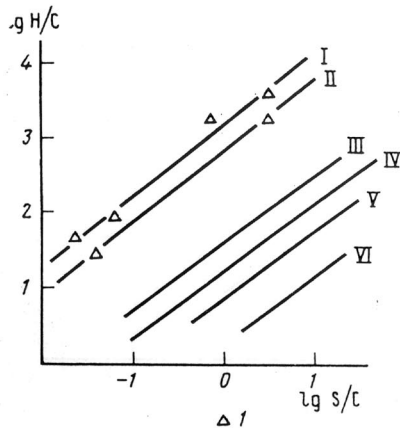


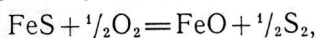
Рис. 2

Рис. 2. Зависимости атомных отношений Н/С от S/C для высокотемпературных газов базальтовых вулканов, по Т. Герлаш [14]. 1 — точки для Ключевского вулкана и Толбачика; тренды для вулканов: I — Ключевского; II — Толбачика; III — Суртсей; IV — левая часть прямой — Ньирагонго, правая часть — Эрта Але; V — левая часть прямой — Килауэа, правая часть — Мауна Лоа; VI — Этна

К особенностям газового состава, помимо высокого содержания воды и низкого — серы, можно отнести высокие отношения Cl/S и закономерный тренд корреляционной зависимости атомных отношений Н/С и S/C.

Следовательно, мы имеем дело с флюидом, отделившимся от весьма дегазированного расплава, так как растворимость в магме CO_2 и серных компонентов много меньше растворимости воды и галоидов. На рис. 2 приведены корреляционные зависимости атомных отношений Н/С и S/C для вулканов мира, перечисленных в табл. 3, построенные Т. Герлашем [14], и точки для Ключевского вулкана и Толбачика. Видно, что наклоны трендов для всех вулканов очень близки, но положения корреляционных графиков на диаграмме значительно различаются. Различаются главным образом за счет содержания воды.

Эти зависимости показывают общий тренд, связанный с дегазацией базальтовых расплавов: потеря углекислоты в процессе извержения происходит на фоне относительного повышения концентрации воды и относительного постоянства содержания серных компонентов. Но эти зависимости не объясняют поведение серы в реальных расплавах. Остаются неясными причины чрезвычайно низких содержаний серы в газах Ключевского вулкана извержения 1988 г. и в газах Южного прорыва Толбачика. Т. Герлаш [13] обратил внимание на относительно низкие содержания серы в газах Ньирагонго. Он связал это с низкими, ниже буфера QFM, расчетными значениями f_{O_2} , так как содержание серы в стеклах базальтов Ньирагонго в отличие от газов весьма высокое, до 0,5 вес. % — выше, чем в стеклах базальтов срединно-океанических хребтов. Действительно, известно, что растворимость серы в силикатных расплавах, содержащих железо, в значительной степени контролируется режимом f_{O_2} [22]. При низких f_{O_2} сера фиксируется в расплаве в виде сульфидов железа (пирротина), и летучесть серы f_{S_2} должна контролироваться в этом случае главным образом равновесием



Составы высокотемпературных вулканических газов (по Т. Герлаш [14], моль.%, с дополнениями)

Вулкан, год отбора пробы	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	SO ₂	S ₂	H ₂ S	HCl	t° C	H/C	S/C
Суртсей, 1964	81,13	2,37	9,29	0,69	3,15	0,13	0,64	0,81	1125	16,7	3,34
1965	87,88	3,12	6,43	0,39	2,72	0,10	0,63	0,43	1125	26,7	1,98
1967	92,47	1,74	3,31	0,11	3,74	0,02	0,15	1,16	1125	55,1	1,14
Эрта Але, 1971	71,65	1,62	18,88	0,83	10,17	0,68	1,10	—	1075	7,43	1,65
1973	70,35	2,36	18,42	1,55	6,74	0,15	0,38	—	1210	7,28	0,35
1974	78,28	1,76	13,08	0,60	8,34	0,36	1,08	—	1130	11,8	0,72
Ардукоба, 1978	78,71	1,73	4,02	0,17	15,38	1,51	1,80	—	1070	38,4	4,46
Килауза, I—8 ^a	37,09	0,49	48,90	1,51	11,84	0,02	0,04	0,08	1170	1,49	0,24
I—13 ^a	69,29	1,01	17,82	0,62	10,93	0,03	0,08	0,21	1175	7,62	0,60
1982 ^b	47,07	0,57	6,24	0,13	44,32	—	1,68	—	1070	15,26	6,94
1983 ^b	85,85	1,45	1,43	0,05	10,61	—	0,61	—	1110	118	7,58
Мауна Лоа, 1984 ^b	69,40	0,66	4,57	0,16	24,7	—	0,38	0,015	1130	296	5,30
Этна, 1970	49,91	0,54	26,06	0,54	38,54	0,38	0,27	—	1075	3,79	1,47
Ньирагонго, 1959	45,90	1,59	45,44	2,70	2,30	0,55	1,41	—	1020	1,97	0,09
Толбачик, СП 1976 ^г	78,56	3,01	4,87	0,39	0,03	—	0,16	0,57	1000	31,0	0,036
ЮП 1976	96,77	0,76	0,08	0,001	0,13	—	0,11	0,74	1100	2433	2,96
Ключевской 18. VII. 1988 ^д	90,84	1,70	4,47	0,16	0,11	—	0,005	2,02	1070	40,0	0,025
25. VIII. 1988	97,70	0,59	0,12	0,0001	0,09	—	0,0002	1,32	1100	1637	0,7

Примечание. а) газы так называемой I-серии из классической коллекции Джаггара 1918—1919 гг. б, в) по Л. Гринлад [6,17]; г) по И. А. Меняйлову и др. [4]; д) данные авторов. Прочерк означает, что компонент не определялся.

т. е. отношением $(\text{FeS})_{\text{расплав}}/(\text{FeO})_{\text{расплав}}$ независимо от общего содержания серы в расплаве.

Можно, таким образом, предложить грубую модель, объясняющую наблюдаемые особенности состава газов Ключевского вулкана.

Благодаря эксплозиям из вершинного кратера, по дайкам, связанным с основным каналом и питающим побочные извержения последнего эруптивного цикла, поступает значительно дегазированная магма. Это фиксируется в составе газов высокими относительными содержаниями воды и галоидов (HCl, HF). Потеря значительной части летучих снижает общее содержание серы. При этом сера в дегазированном кристаллизующемся расплаве в значительной степени переходит в сульфидную форму, и ее летучесть контролируется летучестью кислорода и отношением $(\text{FeS})/(\text{FeO})$ в расплаве. Будущие исследования летучих и режима кислорода в стеклах базальтов последних побочных извержений Ключевского вулкана должны прояснить ситуацию.

Вероятно, похожая картина наблюдалась и для БТТИ,^с но в этом случае следует предположить, что дегазация расплава, общего для Северного и Южного прорывов, в основном завершилась за счет эксплозий Северного прорыва (см. рис. 2). Если же расплавы Северного и Южного прорывов БТТИ генетически не связаны, возникает нетривиальная проблема объяснения состава газов Южного прорыва, обладающего несомненными признаками значительной степени дегазации материнского силикатного материала.

Степень дегазации расплава и изотопный состав углерода

Величина изотопного состава углерода углекислоты — 11,6‰ (PDB) позволяет дополнить рассуждения, приведенные выше, еще одной спекуляцией. Известно, что «нормально-магматическая» углекислота имеет изотопный состав в среднем — 7‰ [19]. Имеется экспериментальная оценка фактора фракционирования углерода CO_2 между базальтовым расплавом и флюидом [18]. При магматических температурах $\delta^{13}\text{C}_{\text{расплав}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{флюид}} = \Delta_c$ составляет около 4,5‰, т. е. флюид обогащается ^{13}C . Действительно, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ в газах исландских вулканов и геотермальных систем, в газах Килауэа и Мауна Лоа [19], по многочисленным измерениям, изменяется в интервале — 2,5 ÷ 4‰. Для газов Северного прорыва Толбачика И. А. Меняйлов и др. [4] приводят цифры $\delta^{13}\text{C} = -3,4$ ‰. Следовательно, можно предположить, что значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -11,6$ ‰ соответствует равновесию с растворенной в расплаве CO_2 , имеющей изотопный состав около — 15,5‰, т. е. значительно облегченной по сравнению с «нормально-магматической» углекислотой. Предположив релеевский механизм формирования изотопного состава CO_2 , в результате дегазации (без дополнительного источника CO_2) можно оценить степень дегазации расплава с $\delta^{13}\text{C} = -15,5$ ‰

$$\Delta_c = \{-7 - (-15,5)\} = \Delta_0 \ln(1 - F), \quad (13)$$

где Δ_0 — равновесный фактор фракционирования, равный — 4,5‰ и F — степень дегазации. Отсюда $F \approx 86$ %. Не исключено, что опубликованное в работе [4] значение $\delta^{13}\text{C} = -30$ ‰, полученное для CO_2 Южного прорыва Толбачика из пробы, отобранной на самом последнем этапе извержения (октябрь, 1976 г.), также является признаком большой степени дегазации расплава.

Выводы

1. Высокотемпературные (1000—1100°С) газы побочного извержения Ключевского вулкана 1988 г. обогащены водой и галоидами и чрезвычайно бедны серой. Их составы близки к химически равновесным при температурах отбора, а редокс-условия их формирования, рассчитанные по газовым составам, близки к условиям, задаваемым QFM- и NNO-буферами f_{O_2} .

2. Несмотря на значительное обогащение газов водой, изотопный состав воды отвечает «первично-магматическому», а изотопный состав молекулярного водорода формируется в условиях изотопного равновесия с водой при температурах 1000—1100°С.

3. Низкие содержания углерода и серы в газах, характерный тренд зависимости атомных отношений Н/С и S/С и изотопно облегченный по сравнению с «нормально-магматическим» углерод CO_2 являются несомненными признаками значительной степени дегазации расплава побочного извержения Ключевского вулкана 1988 г.

Авторы благодарят А. Ю. Озерова за помощь при отборе проб, а также Б. Г. Покровского и А. Л. Девирца за измерение изотопного состава молекулярного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башарина Л. А. Эксгалиции побочных кратеров Ключевского вулкана на различных стадиях остывания лавы//Вулканизм Камчатки и некоторых других районов СССР. М.: Наука, 1963. С. 169—227.
2. Кирсанов И. Т., Пономарев Г. П., Штейнберг Г. С. Некоторые закономерности извержений Ключевского вулкана//Бюл. вулканол. станций. 1973. № 49. С. 93—98.
3. Меняйлов И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н. Геохимические особенности вулка-

- нических газов//Большое трещинное Толбачинское извержение. М.: Наука, 1984. С. 285—308.
4. Меняйлов И. А., Никитина Л. П., Буачидзе Г. И., Рожков А. М. Изотопный состав углерода CO_2 вулканических газов Камчатки и Курил//Вулканология и сейсмология. 1983. № 2. С. 36—44.
 5. Серафимова Е. К. Минералогия возгонов вулканов Камчатки. М.: Наука, 1979. 168 с.
 6. Таран Ю. А. Фумарольная активность Корякского вулкана в 1983 г.//Вулканология и сейсмология. 1985. № 3. С. 82—85.
 7. Таран Ю. А., Покровский Б. Г., Дубик Ю. М. Изотопный состав и происхождение воды андезитовых магм//Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 4. С. 440—443.
 8. Тейлор Х. П. Изотопы кислорода и водорода в гидротермальных рудных месторождениях//Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982. С. 200—237.
 9. Федотов С. А., Жаринов Н. А., Горельчик В. И. Деформации и землетрясения Ключевского вулкана, модель его деятельности//Вулканология и сейсмология. 1988. № 2. С. 3—42.
 10. Хренов А. П., Антипин В. С., Чувашова Л. А., Смирнова Е. В. Петрохимические и геохимические особенности базальтов Ключевского вулкана//Вулканология и сейсмология. 1989. № 3. С. 3—15.
 11. Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д., Андроникашвили Т. Г. Хроматографическое разделение аргона, кислорода и азота на синтетических цеолитах//Заводская лаборатория. 1975. № 4. С. 398—401.
 12. Friedman I., Gliason J., Jackson T. Variation of $\delta^{13}\text{C}$ in fumarolic gases from Kilauea volcano//U. S. Geol. Surv. Prof. paper. 1350. 1987. P. 805—808.
 13. Gerlach T. M. Chemical characteristics of the volcanic gases from Nyiragongo lava lake and generation of CH_4 —rich fluid inclusions in alkaline rocks//J. Volc. Geoth. Res. 1980. V. 8. P. 177—189.
 14. Gerlach T. M. Intrinsic chemical variations in high-temperature volcanic gases from basic lavas//Forecasting volcanic events. Amst. Elsevier. 1983. P. 323—336.
 15. Giggenbach W. A simple method for the collection and analysis of volcanic gases samples//Bull. Volcanol. 1975. V. 39. P. 132—145.
 16. Greenland L. P. Hawaiian eruptive gases//Volcanism in Hawaii. U. S. Geol. Surv. Prof. paper. 1350. 1987. P. 759—770.
 17. Greenland L. P. Composition of gases from the 1984 eruption of Mauna Loa volcano//Ibid. P. 781—790.
 18. Javoy M., Pineau F., Iiyama I. Experimental determination of the isotopic fractionation between gaseous CO_2 and carbon dissolved in tholeiitic magma: a preliminary study//Contr. Mineral. Petrol. 1978. V. 67. P. 35—39.
 19. Javoy M., Pineau F., Delorme H. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle//Chem. Geol. 1986. V. 57. P. 41—62.
 20. Richet P., Bottinga Y., Javoy M. A review of hydrogen, carbon nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules//Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 1977. V. 5. P. 65—110.
 21. Robie R., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamical properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar pressure//U. S. Geol. Surv. Bull. 1452. 1978. P. 456.
 22. Whitney J. A. Fugacities of sulphurous gases in pirrotitebearing magmas//Amer. Mineral. 1985. V. 69. P. 69—78.

Институт вулканологии
ДВО АН СССР

Институт водных проблем
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
4.X.1989